Beiträge zur Kenntniss

des

ORTHO-ANISIDINS.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT FREIBURG I. BREISGAU

von

Friedrich Herold

aus Alsenz (Rheinpfalz).

FREIBURG i. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann.

1881.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. C. Graebe

in dankbarer Hochachtung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Graebe im chemischen Laboratorium der Universität Genf im Wintersemester 1880/81 und Sommersemester 1881 ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle gestattet sein, meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Graebe meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise zu Theil werden liess.

Schon im Jahre 1850 nitrirte Cahours[1]) mehrere Aether des Phenols und reducirte die erhaltenen Nitroproducte.

Aus dem Reductionsgemenge der beiden Nitroanisole isolirte er nur das Paraanisidin.

Einen besseren Aufschluss über diesen Process gab 1867 Brunck.[2])

Er nitrirte das Anisol, trennte die beiden krystallinischen Produkte durch Abkühlen unter 0° C. und reducirte diese Nitroverbindungen einzeln mit Zinn und Salzsäure. Auf diese Weise erhielt er:

α) ein nicht erstarrendes Oel: Orthoanisidin;

β) ein bei niederer Temperatur fest werdendes: Paraanisidin.

Später 1874 untersuchte Salkowski[3]) das Paraanisidin genauer und führte es in Hydrochinon über, um die 1:4 Stellung des letzteren zu beweisen.

Neuerdings hat nun Mühlhäuser[4]) versucht, das Orthoanisidin nach der von Nietzki für die Darstellung von Hydrochinon aus Anilin angegebenen Methode zu oxydiren und so zu einem Trioxybenzol von bekannter Constitution zu gelangen. Bei dieser Gelegenheit studirte er auch die Base selbst und einige Abkömmlinge derselben. Er gewann sein Ausgangsmaterial, indem er das Orthonitrophenol mit Jodmethyl und holzgeistigem

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 74 S. 300.

[2]) Jahresbericht 1867 S. 620.

[3]) Berl. Ber. 1874 S. 1009.

[4]) Berl. Ber. 1880 S. 919.

Kali in Orthonitroanisol und letzteres mit Schwefelammonium in Orthoanisidin überführte.

In der letzten Zeit gelangte das Orthoanisidin durch die Farbenindustrie zu grösserer Wichtigkeit, und habe ich aus diesem Grunde unternommen, einige bis dahin noch unbekannte Derivate desselben darzustellen und besonders die methylirten Produkte im Auge gehabt.

Als meine Untersuchungen bis zu einem gewissen Abschlusse gelangt waren, erschien in den Annalen[1]) eine weitere ausführlichere Abhandlung von Mühlhäuser über denselben Gegenstand, in welcher mehrere der von mir dargestellten Körper beschrieben sind.

Mit vollem Rechte glaube ich jedoch von meinen Resultaten Gebrauch machen zu können, da dieselben unabhängig von Mühlhäuser erlangt und ausserdem am 13. Februar d. J., also vor seiner Veröffentlichung, schon in der Société de Chimie de Genève[2]) vorgetragen wurden.

Das von mir zu meinen Versuchen angewandte Orthoanisidin wird auf folgende Weise in der Technik dargestellt:

Man nitrirt reines Phenol (Schmelzpunkt 34° C.) mit Salpetersäure und trennt die isomeren Nitroprodukte durch Destillation mit Wasserdampf. Das flüchtige Orthonitrophenol wird mit Chlormethyl unter Druck bei 70 bis 80° C. und bei Gegenwart von Aethylalkohol und Aetznatron methylirt.

Das Orthonitroanisol wird sodann mit Zinn und Salzsäure reducirt, mit Zink entzinnt und aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung das Orthoanisidin mit Wasserdampf abgetrieben. Man erhält so eine farblose, bei 226½° C. (Faden ganz im Dampf) siedende Flüssigkeit, die sich nach und nach roth färbt.

---

[1]) Bd. 207 Heft 2 S. 235.

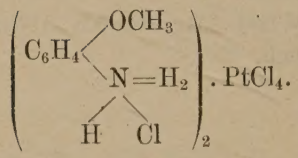
[2]) Archives des Sciences physiques et naturelles Bd. V. S. 476

In dem schwerer flüchtigen Rückstande bleibt eine schwarze krystallinische Masse; behandelt man dieselbe mit Lösungsmitteln und reinigt die Krystalle durch Abpressen von der Mutterlauge, so erhält man einen bei 52° C. schmelzenden Körper von stark alkalischem Charakter, auf den ich später zurückkommen werde.

Vorerst sei es mir erlaubt, sowohl einige bis jetzt noch unbekannte Derivate des Orthoanisidins, als auch die von Mühlhäuser in seiner ersten Abhandlung nicht erwähnten und von mir vor dem Erscheinen seiner zweiten ausführlicheren Arbeit dargestellten Abkömmlinge dieser Base zu beschreiben.

Salze des Orthoanisidins.

Platindoppelsalz.



Mühlhäuser führte in seiner Abhandlung das salzsaure Anisidin an, ohne das Platindoppelsalz zu erwähnen; wesshalb ich versuchte, dasselbe darzustellen.

Anisidin wurde in conc. Salzsäure gelöst und Platinchlorid zugesetzt; es entstand bald ein gelber Niederschlag, welcher an der Luft sich dunkel färbte, bis schliesslich eine schwarze Masse entstand. Offenbar trat hiebei eine Oxydation und endlich Verkohlung ein, welche durch Erwärmen noch beschleunigt wurde. Das so entstandene Produkt löste sich in Alkohol mit schön violetter Farbe; Versuche, den Farbstoff aus seiner Lösung zu gewinnen, misslangen.

Um das Doppelsalz rein zu erhalten, setzt man zu einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes in Wasser Platinchlorid in der Kälte zu, filtrirt die sich ausscheidenden Krystalle sofort ab, presst sie zwischen Filtrirpapier aus und trocknet im Vacuum.

Sie bilden goldgelbe, glänzende Blättchen, die in Aether sehr wenig, in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe leicht löslich sind.

Platinbestimmung.[1])

0,1890 Gr. Substanz lieferte
0,0560 Gr. Platin.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 29,63%	29,67%.

[1]) Das Atomgewicht des Platin wurde von K. Seubert (Berl. Ber. 1881 S. 865) zu 194,46 gefunden.

Neutrales schwefelsaures Anisidin.

$$\left(C_6H_4\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\end{matrix}\right)_2 H_2SO_4.$$

Dasselbe entsteht, wenn man die entsprechende Menge Anisidin in nicht zu concentrirter Schwefelsäure (1 : 4) löst, etwas auf dem Wasserbade erwärmt und einige Zeit stehen lässt. Es scheidet sich eine weisse Masse aus, die filtrirt und abgesaugt wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man weisse Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich sind.

Schwefelsäurebestimmung.

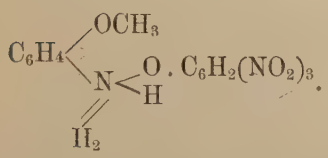
Der bei 110° C. getrocknete Körper ergab:

0,4175 Gr. Substanz:

0,2835 Gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
H_2SO_4 28,45%	28,48%.

Pikrinsaures Anisidin.



Bringt man concentrirte alkoholische Lösungen von 1 Theil Anisidin und 2 Theilen Pikrinsäure heiss zusammen, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, büschelförmig vereinigte Nadeln aus. Dieselben wurden filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, um die in kleinem Ueberschuss vorhandene Pikrinsäure zu entfernen und aus heissem, sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltenen strohgelben Krystalle schmelzen unter Zersetzung gegen 180° C., sind leicht löslich in Alkohol, weniger in heissem Wasser, in Aether fast unlöslich.

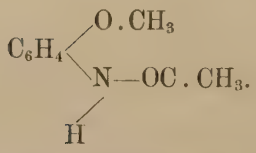
Die Verbrennung wurde im offenen Rohre im Sauerstoffstrom mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt.

Elementaranalyse.

0,1958 Gr. Substanz:
0,3183 „ CO_2
0,0655 „ H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 44,33%	44,31%
H 3,71 „	3,41 „

Acetyl-Anisidin.



Mühlhäuser gab Essigsäure-Anhydrid und Anisidin im Verhältniss von 1 : 2 Molekülen zusammen, beendigte die durch starke Erhitzung sich kundgebende Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade und unterwarf das erhaltene Produkt der Destillation.

Bei meinen ersten Versuchen lag auch mir der Gedanke nahe, das Reactionsprodukt durch fractionirte Destillation zu reinigen, ich erlangte jedoch wegen der bei der hohen Temperatur eintretenden Verkohlung verhältnissmässig wenig Ausbeute. Da nun das Acetylanisidin in kaltem Wasser fast unlöslich ist und kein Nebenprodukt sich bildete, so war zu erwarten, dass durch Ausgiessen der Reactionsmasse in kaltes Wasser sich der Körper sofort in möglichst reinem Zustande ausscheide, was durch den Versuch vollkommen bestätigt wurde. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielt ich feine, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 84° C. (Mühlhäuser gibt 78° C. an); aus Alkohol scheidet sich das Acetylanisidin in glänzenden, farblosen, oft Zoll langen Nadeln aus.

Auch war es mir möglich, diesen Körper mit Eisessig darzustellen; ich erhitzte zu diesem Zwecke mit aufsteigendem Kühler während 3 Stunden gleiche Theile

Eisessig und Anisidin bis zum Sieden und goss das Gemenge in kaltes Wasser.

Es setzte sich wie in dem oben beschriebenen Versuche sofort die Acetylverbindung am Boden ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser im Schmelzpunkt und in den übrigen Eigenschaften mit dem vorher beschriebenen Produkte übereinstimmt.

Verbrennung.

0,1990 Gr. Substanz:
0,4777 „ CO_2
0,1225 „ H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 65,46%	65,45%
H 6,83 „	6,66 „

Stickstoffbestimmung.

0,1774 Gr. Substanz:
V = 14^{cc} N
T = 15° C
B = 734,5^{mm}.

Gefunden:	Berechnet:
N 8,9%	8,5%.

Methylirte Produkte des Anisidins.

Bei meinen ersten Versuchen zur Darstellung dieser Körper liess ich salzsaures Anisidin auf Methylalkohol einwirken. Unter gewöhnlichem Druck findet keine Reaction statt; ich suchte daher dieselbe durch Anwendung höherer Temperatur zu begünstigen.

1. Versuch.

A. W. Hofmann[1]) gibt bei der Methylirung von Anilin folgende Verhältnisse an:

10 Kilo des krystallinischen Hydrochlorats vom Anilin werden mit 6 Kilo Methylalkohol während 8—10 Stunden einer Temperatur von 280—300° C. unterworfen.

Ich schmolz also dem entsprechend 10 Gr. getrocknetes salzsaures Anisidin mit 6 Gr. Methylalkohol in Röhren ein und erhitzte dieselben. Schon bei 260° C. war jedoch der Druck so stark geworden, dass der grösste Theil der Röhren unter heftigem Knall explodirte.

In den Röhren, die dem Drucke mit Erfolg Widerstand geleistet hatten, befand sich eine schwarze, fast gänzlich verkohlte Masse, aus der durch Lösungsmittel keine fassbaren Produkte ausgezogen werden konnten. Es war also bei 260° C. vollständige Zersetzung eingetreten, wesshalb ich die Anwendung niederer Temperaturen versuchte.

---

[1]) Berl. Ber. 1871 S. 742.

2. Versuch.

Getrocknetes salzsaures Anisidin wird mit Methylalkohol in denselben Verhältnissen wie vorher in Röhren während 7 Stunden auf 180° C. erhitzt.

Beim Oeffnen zeigte sich kein Druck. Der dunkel gefärbte Inhalt wurde mit Natronlauge gewaschen, mit Aether ausgezogen und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade verjagt. Bei der Destillation des Rückstandes stieg das Thermometer allmälig von 215—230° C., jedoch ging das Hauptprodukt zwischen 220—230° C. über und erwies sich durch die Analyse als unverändertes Anisidin.

3. Versuch.

Ich wandte hiebei eine Temperatur an, welche zwischen den beiden anderen lag und kam nach vielen Versuchen zu folgenden Verhältnissen:

10 Gr. salzsaures Anisidin mit 7,5 Gr. Methylalkohol werden während 10 Stunden auf 220° C. erhitzt.

Die Einwirkung ist günstiger als in den vorhergehenden Fällen, aber keine befriegende. Beim Oeffnen war ziemlich starker Druck vorhanden. Der schwarz aussehende Inhalt wurde auf gleiche Weise behandelt und ging beim Destilliren zum grössten Theil zwischen 215 bis 225° C. über. Hier trat jedoch zum ersten Male ein durchdringender, an Trimethylamin erinnernder Geruch auf, der zweifellos die Anwesenheit von methylirten Produkten bekundete.

Dieselben zu isoliren war mir nicht möglich, und ich unternahm daher die Darstellung mittelst Jodmethyl.

Einwirkung von Jodmethyl auf Anisidin.

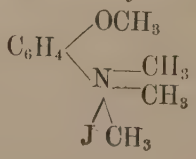
I. Versuch.

35 Gr. Jodmethyl wurden allmählich zu 15 Gr. Orthoanisidin gefügt; der Kolben, in welchem die Mischung vorgenommen, erwärmt sich; er wurde daher mit einem Rückflusskühler versehen, um das siedende Jodmethyl nicht zu verlieren, auf dem Wasserbade noch 3—4 Stunden erwärmt. Die Temperatur darf dabei 80° C. nicht übersteigen, weil sonst die Reaction zu heftig wird.

Nachdem das unzersetzt gebliebene Jodmethyl verjagt war, wurde die roth gefärbte Flüssigkeit im Freien bei — 3° C. über Nacht stehen gelassen; jedoch gelang es nicht, auf diese Weise Krystalle zu erhalten.

Die dickflüssige Masse, welche offenbar ein Gemenge eines krystallinischen und eines flüssigen, ölförmigen Körpers war, wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen, wobei sich am Boden des Gefässes Krystalle abschieden, während auf der Oberfläche ein roth gefärbtes Oel schwamm, das mittelst Scheidetrichter abgehoben wurde.

Das feste Product wurde filtrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, lange, helle Prismen, die sich bei der Untersuchung als Trimethylanisidinammoniumjodür



erwiesen, auf das ich weiter unten zurückkommen werde. Der ölförmige Körper wurde über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Das Hauptproduct ging beim Siedepunct des Anisidins über und lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2273 Gr. Substanz:
0,5671 Gr. CO_2
0,1600 Gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für Anisidin:
C	68,04%	68,29%
H	7,82 „	7,32 „

Demnach war es unzersetztes Anisidin und so hatte sich unter diesen Verhältnissen das Mono- und Dimethylanisidin gar nicht oder nur in sehr geringem Masse gebildet.

2. Versuch.

Es wurde ein Gemenge von 1 Mol. Anisidin mit 2 Mol. Jodmethyl unter Zusatz von etwas Methylalkohol in Röhren erhitzt. Man muss beim Zuschmelzen letzterer die Flüssigkeit vorerst abkühlen, da die Reaction unter Erwärmen so heftig wird, dass der Alkohol zu sieden anfängt.

Zur besten Ausbeute und zur Bildung der drei methylirten Verbindungen gelangte ich, wenn die Röhren während 4—5 Stunden einer Temperatur von 125° C. ausgesetzt waren.

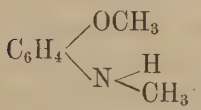
Beim Oeffnen war wenig oder beinahe gar kein Druck vorhanden und bildete der Methylalkohol die obere Schicht. Der untere Theil ist eine dunkelbraune, dickflüssige Masse, aus welcher sich auf Zusatz von concentrirter Natronlauge gelbe Krystalle von Trimethylanisidinammoniumjodür ausschieden.

Dieselben wurden abfiltrirt, mit verdünnter Natron-

lauge ausgewaschen und das Oel, welches im Filtrat enthalten war, mit Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung wurde, nachdem der Aether auf dem Wasserbade verjagt, der fractionirten Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg dabei allmählich von 200—230° C.; man konnte jedoch bemerken, dass zwischen 210—220° C. das Hauptproduct überging und dabei wieder das Meiste zwischen 210—215° C.

Monomethylanisidin.



Unterzieht man das bei der Destillation der ätherischen Lösung zwischen 215—220° C. übergegangene Oel nochmals der fractionirten Destillation, so erhält man ein von 218 bis 219° C. siedendes Product.

Dasselbe bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die sich an der Luft bald dunkel färbt.

Analysen.

1) 0,2399 Gr. Substanz.
2) 0,2087 „ „
3) 0,1762 „ „

1) CO_2 = 0,6193 Gr.
H_2O = 0,1839 „

2) CO_2 = 0,5388 Gr.
H_2O = 0,1578 „

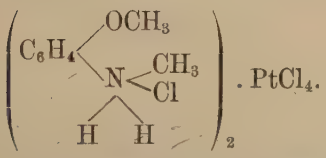
3) CO_2 = 0,4546 Gr.
H_2O = 0,1327 „

Gefunden:		Berechnet für Monomethylanisidin:
1) C	70,39%	70,07%
H	8,51 „	8,03 „
2) C	70,41 „	
H	8,40 „	
3) C	70,36 „	
H	8,37 „	

Dass ich bei den Analysen zu viel Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden, hat jedenfalls seinen Grund darin, dass dem Körper noch etwas Dimethylanisidin beigemengt war, jedoch stimmen die Analysen der sogleich zu beschreibenden Salzen mit der Theorie überein.

Vielleicht würde die Reindarstellung dieses Körpers am besten gelingen durch Methylirung des Acethylanisidins, weil in diesem Falle nur die einfach methylirte Verbindung entstände und dann die Acetylgruppe durch Behandeln mit Kalilauge entfernt werden könnte.

Platindoppelsalz.



Zuerst versuchte ich das salzsaure Salz der Base von 218—219° C. darzustellen und löste zu diesem Zwecke das Monomethylanisidin in concentrirter Salzsäure. Es war nicht möglich, das Salz zu isoliren, da man beim Eindampfen nur eine dickflüssige Masse erhielt.

Bringt man zur salzsauren Lösung Platinchlorid, so scheiden sich goldgelbe Blättchen aus; dieselben wurden sofort filtrirt, mit wenig Wasser ausgewaschen, zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die Ausfällung kann durch Umrühren mit einem Glasstabe beschleunigt werden.

Beim Stehen an der Luft zersetzt es sich ähnlich wie das Platindoppelsalz des Anisidins, ist jedoch immerhin beständiger als dieses. Die Zersetzung kann durch Erwärmen noch rascher hervorgerufen werden.

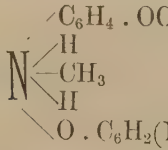
Die Krystalle lösen sich in Aether fast gar nicht, wenig in kaltem, leichter in heissem Alkohol, wie auch in heissem Wasser.

Platinbestimmung.

0,1839 Gr. Substanz:
0,0520 „ Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 28,27%	28,45%

Pikrinsaures Monomethylanisidin.



Fügt man concentrirte alkoholische Lösungen von Monomethylanisidin und Pikrinsäure warm zusammen, so bilden sich bald gelbe Krystalle, welche beim längeren Stehen am Boden des Gefässes sich absetzen.

Dieselben wurden filtrirt, abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, um die überschüssige Pikrinsäure zu entfernen.

Nach öfterem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das Salz in goldgelben Blättchen, die gegen 150° C. unter Zersetzung schmelzen und schwach explosiv sind.

Das pikrinsaure Monomethylanisidin ist in Aether wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich.

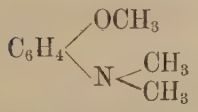
Verbrennung.

Ich wandte hiebei eine geschlossene Röhre mit vorgelegter Kupferspirale an.

0,2753 Gr. Substanz:
0,4598 „ CO_2
0,0993 „ H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	45,55%	45,90%
H	4,00 „	3,82 „

Dimethylanisidin.



Wie schon vorher erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von 2 Mol. Jodmethyl auf 1 Mol. Anisidin ein Gemenge der Mono-, Di- und Trimethylverbindung. Während man Letztere durch Filtriren mechanisch abscheiden kann, werden die beiden ersten durch fractionirte Destillation getrennt.

Das Dimethylanisidin bildet hiebei das Hauptproduct und geht zwischen 210—215° C. über. Durch öfteres Destilliren fand ich für dasselbe den constanten Siedepunkt von 211½° C.; es ist eine farblose, beim Stehen sich nach und nach schwarz färbende Flüssigkeit von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch, welcher etwas an den des Trimethylamins erinnert.

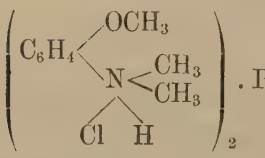
Elementaranalyse.

Da der Körper ziemlich flüchtig ist, so muss man die Wägung sehr schnell und direct vor der Einführung des Schiffchens in die Röhre vornehmen.

0,2212 Gr. Substanz:
0,5807 „ CO_2
0,1755 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet:
C	71,59%	71,52%
H	8,81 „	8,61 „

Platindoppelsalz.



Auch hier war es mir nicht möglich, Krystalle des salzsauren Dimethylanisidins zu erhalten; setzt man jedoch zu der concentrirten Lösung in Salzsäure die entsprechende Menge Platinchlorid, so bilden sich nach einiger Zeit Krystalle, die dann filtrirt, abgesaugt und getrocknet wurden.

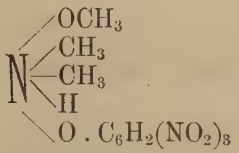
Die Abscheidung ging dabei weniger rasch vor sich, wie bei den früher beschriebenen Doppelsalzen und scheinen die Krystalle auch von grösserer Beständigkeit zu sein. Das Platindoppelsalz des Dimethylanisidins zeigt sich als glänzende gelbe Blättchen, die in Aether gar nicht, in heissem Alkohol und siedendem Wasser etwas löslich sind.

Platinbestimmung.

0,2280 Gr. Substanz:
0,0628 „ Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 27,54%	27,23%

Pikrinsaures Dimethylanisidin.



Das pikrinsaure Dimethylanisidin entsteht auf ganz gleiche Weise wie das entsprechende Salz des Monomethylanisidins.

Man löst Pikrinsäure und Dimethylanisidin einzeln in Alkohol (oder Aether) und giesst die gesättigten Lösungen heiss zusammen. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle aus, die durch Filtriren und Absaugen von der übrigen Flüssigkeit getrennt werden. Aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt bekommt man glänzende, dunkelgelb gefärbte Blättchen, welche bei 142° C. unter Zersetzung schmelzen und in Aether gar nicht, in Alkohol und heissem Wasser mit grünlich gelber Farbe löslich sind.

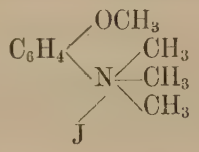
Bei diesem Körper tritt die Explosionsfähigkeit in noch stärkerem Masse auf, als es bei dem pikrinsauren Monomethylanisidin der Fall ist; man ist daher gezwungen, denselben in einer geschlossenen Röhre sehr vorsichtig zu verbrennen.

Verbrennung.

0,1716 Gr. Substanz:
0,2974 „ CO_2
0,0698 „ H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
C	47,26%	47,36%
H	4,52 „	4,21 „

Trimethylanisidinammoniumjodür.



Bei den soeben beschriebenen Versuchen über die Methylirung des Anisidins mittelst Jodmethyl zeigt sich, dass sowohl unter gewöhnlichem Druck als auch beim Erhitzen in geschlossenen Röhren das Trimethylanisidinammoniumjodür entsteht und durch Behandeln mit Kalilauge von den Mono- und Dimethylverbindungen getrennt werden kann.

Es bildet schöne, glänzende Prismen, die in Aether wenig, in heissem Wasser und Alkohol sich leicht lösen.

Elementaranalyse.

0,2123 Gr. Substanz:
0,3207 „ CO_2
0,1115 „ H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C. 41,19%	40,95%
H 5,83 „	5,46 „

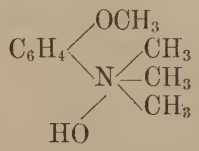
Jodbestimmung.

Dieselbe wurde nach der Vollhard'schen Filtrirmethode (Ann. der Chem. u. Pharm. B. 190 S. 1) ausgeführt.

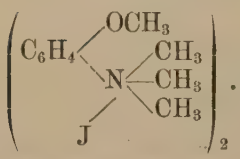
0,2138 Gr. Substanz:
0,0919 „ J.

Gefunden:	Berechnet:
J 42,98%	43,33%

Das Trimethylanisidinammoniumjodür wird durch Kochen concentrirter Natronlauge (1 : 1) nicht verändert; unterzieht man es der trockenen Destillation, so entweichen Gase, die sich grösstentheils in der Vorlage verdichten und durch ihren Geruch als Dimethylanisidin bekunden. Mit feuchtem, frisch gefälltem Silberoxyd behandelt bildet es ein gelbes, dickflüssiges Oel von stark alkalischem Charakter, das an der Luft begierig Kohlensäure anzog und ohne Frage folgender Formel entsprach:



Platindoppelsalz.



Löst man Trimethylanisidinammoniumjodür in Wasser und fügt Platinchlorid zu, so scheiden sich sofort dunkelbraune Flocken aus, die dann filtrirt, abgesaugt und getrocknet wurden.

Auf diese Weise erhält man ein jodhaltiges Platindoppelsalz, dessen Platinbestimmung obige Formel bestätigt.

0,2459 Gr. Substanz:
0,0516 „ Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 20,98%	21,08%

Der Körper ist ziemlich beständig und löst sich in Alkohol und Aether gar nicht, etwas in heissem Wasser.

Einwirkung salpetriger Säure auf Anisidin.

Salkowsky[1]) erhielt durch Einleiten salpetriger Säure in ein Gemisch des schwefelsauren oder salpetersauren Paraanisidins mit wenig Wasser Diazoverbindungen von merkwürdiger Beständigkeit, die er in Hydrochinon überführte, um die 1:4 Stellung des letzteren zu beweisen.

Ich machte mit dem Orthoanisidin entsprechende Versuche; bis jetzt gelang es mir aber nicht eine Diazoverbindung oder Brenzcatechin resp. Guajacol zu bekommen.

Giesst man mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol zu Orthoanisidin, so tritt Stickstoffentwickelung ein, die durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbad vollständig beendigt wird.

Nach dem Verjagen des Alkohols bleibt eine schwarze, schmierige Masse zurück, welche nach zweimaliger Destillation ein dunkel gefärbtes Oel ergab, das sich nach dem Auswaschen mit Salzsäure und Natronlauge als Anisol erwies. Ich führte diese Reaction aus, da ich von derselben später bei dem sogleich zu besprechenden Chloranisidin zur Erforschung seiner Constitution Gebrauch machte, indem ich dabei analog zu einem gechlorten Anisol und daraus wieder zu einem bekannten gechlorten Phenol gelangen musste.

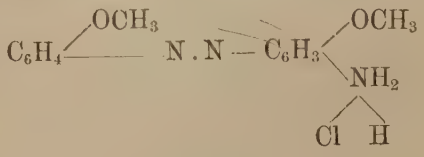
Eine bei Ausführung dieses Versuches bemerkte Farbstoffbildung möchte ich hier nicht unerwähnt lassen.

---

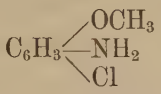
[1]) Berl. Ber. 1874. S. 1009.

Versetzt man die nach Beendigung der Stickstoff-Entwickelung bleibende alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure, so erhält man eine prachtvoll dunkel kirschroth gefärbte Lösung, aus der auf Zusatz von Alkalien die Basis in bräunlich weissen Flocken ausgefällt wurde, auf deren Untersuchung ich mich jedoch nicht weiter einliess.

Der die Färbung bedingende Körper ist jedenfalls ein Salz, dem vielleicht folgende Formel zukömmt:



Monochlororthoanisidin.



Reducirt man das Orthonitroanisol mit Zinn und Salzsäure, entzinnt mit Zink und treibt aus der mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösung das Orthoanisidin durch Wasserdämpfe ab, so bleibt in dem schwerer flüchtigen, schwarzen Rückstande ein Körper,[1]) der nach öfterem Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol den constanten Schmelzpunkt 52° C. zeigt.

Anfangs glaubte ich, es läge hier eine homologe, kohlenstoffreichere Verbindung des Orthoanisidins vor. Die erste, mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführte Verbrennung widerlegte jedoch meine Ansicht; man erhielt 54,02% Kohlenstoff (Orthoanisidin verlangt schon 68,29% C.) und die in der Röhre auftretende, dem Chlorkupfer eigenthümliche Farbe führte mich zur Ueberzeugung, dass der Körper chlorhaltig sei, was die qualitative Analyse desselben auch bestätigte.

Die nächste Verbrennung wurde deshalb mit vorgelegter Kupfer- und Silberspirale ausgeführt und ergab folgende Zahlen:

Verbrennung.

2,2010 Gr. Substanz:
0,3927 Gr. CO_2 = 53,28% C.
0,0954 „ H_2O = 5,27 „ H.

[1]) Herr Dr. Glaser in Ludwigshafen war so liebenswürdig, mir das bei der Darstellung des Anisidins auftretende Nebenproduct zur Untersuchung zukommen zu lassen und erlaube ich mir, an dieser Stelle ihm meinen besten Dank auszusprechen.

Dass ich bei der ersten Verbrennung etwas zu viel Kohlenstoff gefunden habe, lässt sich leicht daraus erklären, dass ich keine Silberspirale angewandt hatte.

Chlorbestimmung.

0,2049 Gr. Substanz:
0,1874 Gr. AgCl = 22,62% Cl.

Stickstoffbestimmung.

Ich wandte hiebei den Apparat von E. Ludwig (Berl. Ber. 1880. S. 883) an mit der kleinen Abänderung, das durch die Kalilauge stark leidende Kautschuckventil durch ein Quecksilberventil, wie es im Freiburger Laboratorium bei Verbrennungen gebräuchlich ist, zu ersetzen; jedoch ist vielleicht der von H. Schiff (Berl. Ber. 1880 S. 885) beschriebene Apparat als weniger zerbrechlich dem so abgeänderten Ludwig'schen vorzuziehen.

0,2182 Gr. Substanz:
Vol. = 17,6cc N.
T = 14,5° C.
B = 729mm

entsprechend 9,08% N.

Zusammenstellung.

Gefunden:		Ber. für Monochloranisidin:
C	53,28%	53,33%
H	5,27 „	5,07 „
Cl	22,62 „	22,54 „
N	9,08 „	8,88 „
O	9,75 „	10,18 „
	100,00	100,00

Eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode lieferte auf Luft bezogen:

0,1099 Gr. Substanz:
Vol. = 17,6cc
T = 15,5° C
B = 722mm

Gefunden:	Berechnet:
D 5,47%	5,46%

Die Analysen erweisen den Körper als Monochloranisidin, die Entstehungsweise als ein Orthoanisidinderivat.

Er schmilzt bei 52° C. und destillirt unzersetzt bei 260° C. Die Reinigung durch Krystallisation ist eine sehr mühsame; ich zog es deshalb vor, den schwarzen Rückstand direct zu destilliren, wodurch ich zu einem ganz reinen Producte gelangte. Dasselbe ist in heissem Wasser vollständig, in kaltem fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in feinen weissen Nadeln oder Prismen, die geschmolzen hell braun gefärbt sind.

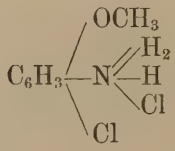
Was nun die Entstehungsweise dieses Körpers anbetrifft, so habe ich mich überzeugt, dass das angewandte Phenol Chlorfrei war und es liess sich der Prozess als ein Analogon der von C. Jaeger[1]) gemachten Beobachtungen betrachten; nämlich dass die überschüssige Salzsäure des Reductionsgemisches von Zinn und Salzsäure eine ähnliche Rolle spielt, wie sie für die Ueberführung des Nitrophenols in Bichloramidophenol der Fall ist. Auf der anderen Seite könnte man aber auch annehmen, dass sich das bei der Reduction des Nitroproductes gebildete Zinnchlorid unter Abspaltung von Chlor zu Zinnchlorür verwandelte.

Ich habe dieses Monochlororthoanisidin näher studirt und lasse die gewonnenen Resultate hier nachfolgen.

[1]) Jahresber. der Chemie. 1875. S. 420.

Salze des Monochlororthoanidins.

Salzsaures Salz.



Löst man Monochlororthoanisidin in Salzsäure auf, so tritt eine starke Wärmeentwicklung ein, und es scheidet sich beim Erkalten eine krystallinische Masse aus. Durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol erhält man das Salz in feinen verfilzten Nadeln, die anfangs farblos sind, aber bald sich schwach grünlich färben. Es ist in Aether sehr wenig, in Alkohol leichter, am besten in Wasser löslich.

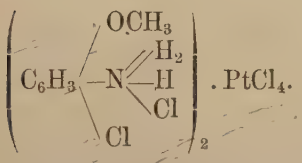
Chlorbestimmung.

Die hiezu angewandte Substanz wurde bei 110° C. getrocknet.

0,2530 Gr. Substanz:
0,1846 „ AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
Cl 18,05%	18,39%

Platindoppelsalz.



In eine wässerige Lösung des salzsauren Salzes wurde ein Ueberschuss von Platinchlorid gebracht; nach einiger Zeit entstehen gelbe Flocken, deren Bildung sich durch Umrühren mit einem Glasstab beschleunigen lässt.

Dieselben wurden abfiltrirt und mit Wasser etwas ausgewaschen. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die in Aether sich schwer, in Alkohol leicht, in Wasser sehr leicht lösen.

Platinbestimmung.

0,1974 Gr. Substanz:
0,0529 „ Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 26,79%	26,90%

Neutrales schwefelsaures Salz.

$$\left(C_6H_3\begin{matrix}OCH_3\\NH_2\\Cl\end{matrix}\right)_2.H_2SO_4.$$

Man erhält das neutrale Salz, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt und zu der noch heissen Mischung die entsprechende Menge Monochloranisidin setzt; das Ganze bildet nach dem Erkalten eine krystallinische, roth gefärbte Masse, die filtrirt und abgesaugt wird.

Die erste Schwefelsäurebestimmung, welche zu hoch ausgefallen war, zeigte, dass nebenbei etwas saures Salz entstanden war; nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielt ich jedoch das neutrale schwefelsaure Monochloranisidin rein in feinen hellen Prismen, die in Aether fast gar nicht, in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

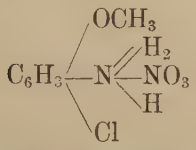
Schwefelsäurebestimmung.

Der bei 110° C. getrocknete Körper ergab folgende Zahlen:

0,3270 Gr. Substanz:
0,1841 „ $BaSO_4$
0,0774 „ H_2SO_4.

Gefunden:		Berechnet:
H_2SO_4	23,66%	23,72%

Salpetersaures Salz.



Die Base wird in verdünnter Salpetersäure gelöst; aus der braun gefärbten heissen Lösung setzen sich am Boden dunkle Krystalle ab, die filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden.

Man erhält so fast farblose, büschelförmig vereinigte Nadeln, die sich in Aether wenig, in Alkohol und Wasser leicht lösen.

Aus Alkohol fällt das Salz in langen, dünnen Prismen aus.

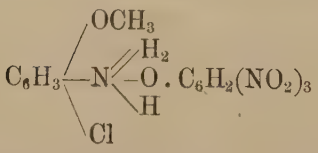
Salpetersäurebestimmung.

0,3556 Gr. bei 110° C. getrocknete Substanz wurde in Wasser gelöst, die Base mit Ammoniak ausgefällt und das Filtrat in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft; man erhielt so

0,1306 Gr. Ammoniumnitrat =
0,1026 „ Salpetersäure.

	Gefunden:	Berechnet:
HNO_3	28,85%	28,57%

Pikrinsaures Salz.



Das pikrinsaure Salz kann gewonnen werden, indem man concentrirte, alkoholische Lösungen von Pikrinsäure und Chloranisidin warm zusammenbringt.

Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden filtrirt, abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem, heissem Alkohol fällt das Salz in grünlich-gelben Nadeln aus, die gegen 200° C. unter Zersetzung schmelzen und in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind.

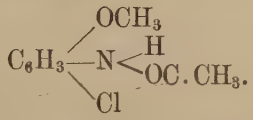
Die Verbindung unterscheidet sich durch hellere Farbe und höheren Schmelzpunkt von der entsprechenden des Anisidins.

Verbrennung.

0,1654 Gr. Substanz:
0,2421 „ CO_2
0,0470 „ H_2O

Gefunden:		Berechnet:
C	39,92%	40,36%
H	3,15 „	2,84 „

Acetylmonochlororthoanisidin.



Ich versuchte diese Verbindung auf dieselbe Weise wie Acetylanisidin darzustellen und brachte zu diesem Zwecke Monochloranisidin mit einem Ueberschusse von Essigsäure-Anhydrid zusammen. Das Gemenge, welches sich stark erwärmt hatte, wurde in ein Becherglas mit kaltem Wasser gegossen, wobei das Acetylmonochloranidin als compacte Masse sich am Boden absetzte. Sollte die Ausfällung nicht direkt erfolgen, so kann dieselbe durch Umrühren mit einem Glasstabe leicht bewerkstelligt werden.

Die etwas braun gefärbte krystallinische Masse wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, um die noch vorhandene Essigsäure vollständig zu entfernen.

Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den Körper in feinen, hellen, glänzenden Blättchen, die bei 150° C. schmelzen und bei 326° C. unzersetzt destilliren. Er ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in kaltem gar nicht, etwas in heissem Wasser löslich.

Die zu den Analysen angewandte Substanz wurde bei 110° C. getrocknet.

Verbrennung.

0,1734 Gr. Substanz:
0,3456 „ CO_2
0,0835 „ H_2O.

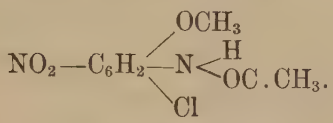
Gefunden:	Berechnet:
C 54,35%	54,13%.
H 5,35 „	5,01 „

Stickstoffbestimmung.

0,1847 Gr. Substanz:
V = 12cc N
T = 18° C.
B = 728,5mm.

Gefunden:	Berechnet:
N 7,22%	7,02%.

Mononitroacetylmonochlororthoanisidin.



1. Versuch.

1 Gr. reines Acetylchloranisidin wurde in 20 Gr. Eisessig gelöst und 30 Gr. concentrirte 60procentige Salpetersäure zugegeben, wobei keine Erwärmung eintrat. Nach etwa 2 Stunden wurde das rothgewordene Gemenge in kaltes Wasser gegossen; es scheiden sich sofort gelbgefärbte Flocken aus, die filtrirt, abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen den Schmelzpunkt 152° C. hatten.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass es fast unzersetzte Acetylverbindung war; ich erhielt 7,67% N, während letztere 7,02% N verlangt.

2. Versuch.

Das unter denselben Verhältnissen wie oben zubereitete Gemenge wurde auf dem Wasserbade während 3 Stunden erwärmt und dann in kaltes Wasser gegossen, es scheiden sich keine Krystalle aus.

Offenbar trat eine tiefere Zersetzung ein; es war nicht möglich, auf diese Weise einen krystallinischen Körper zu erhalten.

3. Versuch.

Acetylchloranisidin wurde in einem grossen Ueberschuss von Eisessig gelöst und langsam rauchende Salpe-

tersäure zugegeben; es trat eine starke Erwärmung ein, welche durch Abkühlen gemindert wurde.

Beim Verdünnen der Flüssigkeit mit kaltem Wasser bilden sich Krystalle, die abfiltrirt, ausgewaschen, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol hellgelbe Nadeln lieferten.

Der Körper schmilzt bei $185\frac{1}{2}^{0}$ C., ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem nur wenig, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich.

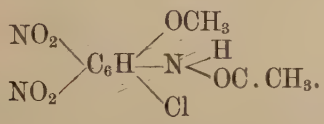
Stickstoffbestimmung.

0,1791 Gr. bei 120° C. getrocknete Substanz ergab:

$V = 18{,}8^{cc}$ N
$T = 20^{0}$ C.
$B = 725^{mm.}$

Gefunden:	Berechnet:
N 11,43%	11,45%.

Dinitroacetylmonochlororthoanisidin.



1. Versuch.

Reines, trockenes Acetylmonochloranisidin wurde gepulvert und langsam in rauchende Salpetersäure eingetragen. Es trat eine geringe Erwärmung ein, jedoch nicht so stark, dass Abkühlen nöthig gewesen wäre.

Mach einigem Stehen wurde das Ganze in kaltes Wasser gegossen, wobei sich gelbe Flocken ausschieden, die ich filtrirte, absaugte und mit verdünntem Alkohol auswusch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man gelbe Nadeln, die sich bei der Stickstoffbestimmung (15,5% N, während der Dinitrokörper nur 14,5% verlangt) als ein Gemenge der Di- und Trinitroverbindung herausstellten.

2. Versuch.

Gepulvertes Acetylmonochloranisidin wurde in rauchende Salpetersäure gebracht und die rothgefärbte Flüssigkeit direkt in kaltes Wasser gegossen.

Aus den sich ausscheidenden Krystallen konnte ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das reine Dinitroacetylmonochloranisidin in braungelben Nadeln erhalten, die bei 165° C. schmelzen und in Bezug auf Löslichkeit der Mononitroverbindung gleichen.

Stickstoffbestimmung.

0,1542 Gr. bei 110° getrocknete Substanz:

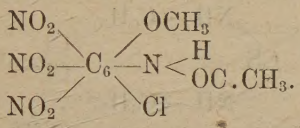
V = 20cc N

T = 20° C

B = 728mm.

Gefunden:	Berechnet:
N 14,19%	14,48%.

Trinitroacetylmonochlororthoanisidin.



Wie schon vorher erwähnt, entsteht bei längerer Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Acetylmonochloranisidin ein Gemenge der Di- und Triverbindung; es war daher durch Begünstigung der Reaction mittelst Erwärmen die Bildung des Trinitrokörpers zu erwarten:

Acetylmonochloranisidin wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, einen Augenblick auf dem Wasserbade erwärmt und dann stehen gelassen.

Beim Ausgiessen der rothen Lösung in kaltes Wasser erhielt ich gelbe Flocken, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol orangegelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 198° C. ergaben, welche in Alkohol und Eisessig sich leicht lösen.

Stickstoffbestimmung.

0,1818 Gr. Substanz (bei 110° C. getrocknet):

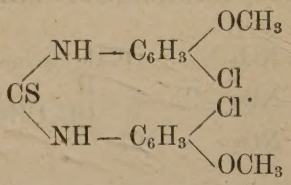
V = 27,3^{cc} N

T = 18° C

B = 730,5^{mm}.

Gefunden:	Berechnet:
N 16,65%	16,74%.

Dimonochlororthoanisidinsulfoharnstoff.



Um den Sulfoharnstoff zu erhalten, wurde Chloranisidin in Alkohol gelöst, ein Ueberschuss von Schwefelkohlenstoff zugesetzt und das Gemenge 5 Stunden auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Kühler erwärmt.

Es entweicht stark Schwefelwasserstoff und wird derselbe nebst dem überschüssigen Schwefelkohlenstoff nach beendigter Reaction verjagt. Die zurückbleibende, dickflüssige, gelbe Masse wurde in Alkohol gelöst und dann in Wasser gegossen; es scheiden sich Krystalle aus, die nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol glänzende, weisse Nadeln bilden.

Dieselben schmelzen bei $152\frac{1}{2}^0$ C. und lösen sich in Wasser gar nicht, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig.

Verbrennung.

Die Substanz wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, abgewogen und mit chromsaurem Blei gemengt.

0,1542 Gr. Substanz:
0,2840 „ CO_2
0,0580 „ H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 50,23%	50,42%.
H 4,18 „	3,92 „

Zur Erforschung der Stellung des Chlors im Chloranisidin bediente ich mich der schon oben beim Anisidin angewandten Reaction mit alkoholischer salpetriger Säure:

Bringt man Chloranisidin mit einer concentrirten Lösung von salpetriger Säure in Alkohol zusammen, so tritt Stickstoffentwickelung ein und beim Stehen über Nacht schied sich ein rothes Oel aus, das eine bei 190 bis 193° C. übergehende Fraction ergab.

Dieses Produkt war wahrscheinlich, der oben mit dem Anisidin angestellten Reaction entsprechend, ein Chloranisol. Da die chlorirten Produkte des Anisols bis jetzt nicht bekannt sind, so wäre ein Stellungsnachweis für das Chlor nur dadurch möglich gewesen, dass man das so erhaltene Chloranisol in ein bekanntes Chlorphenol übergeführt hätte.

Wegen Mangel an Zeit und Material war es mir leider nicht möglich, diese so interessante Reaction durchzuführen, hoffe jedoch, dieselbe in nächster Zeit zu meiner Aufgabe machen zu können.